



02910.000081

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
: Examiner: Unassigned
KATSUHISA YAMAZAKI ET AL.)
: Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 10/671,618)
:
Filed: September 29, 2003)
:
For: MAGNETIC TONER) January 6, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2002-282761, filed September 27, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicants

Registration No. 28947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日
Date of Application:

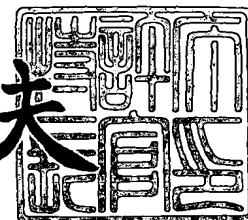
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 8 7 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 8 7 0 6]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 224727

【提出日】 平成14年11月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23F 16/50

【発明の名称】 表面改質方法

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 内山 信三

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 北川 英夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 鈴木 信昌

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100110412

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤元 亮輔

 【電話番号】 03-3523-1227

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 062488**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0010562**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面改質方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理基体の表面をマイクロ波表面波プラズマにより改質する方法において、

プラズマ処理により前記被処理基体に注入した物質が実質的に被処理基体中を拡散しない温度、かつ、焼きなまし効果を得られる温度に前記被処理基体を維持する工程と、

プラズマ処理室内に前記物質を含む処理ガスを導入する工程と、

前記プラズマ処理室内にプラズマを生成する工程と、

前記プラズマの電子温度を少なくとも一回変更する工程とを有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般には、半導体製造方法に係り、特に、マイクロ波表面波プラズマにより、被処理基体を、高品位に、高速で、改質する方法に関する。本発明は、例えば、シリコン酸窒化膜を形成するのに好適である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体装置の微細化にともない、シリコン酸窒化膜を、厚さ 3 nm 以下のゲート絶縁膜に、応用しつつある。シリコン酸窒化膜は、シリコン酸化膜中に窒素を導入して製造するものである。シリコン酸窒化膜は、高比誘電率であり、リーク電流抑制効果やゲート電極からのボロン拡散防止効果を有し、その優れた特性により注目されている。

【0 0 0 3】

シリコン酸化膜を窒化処理する方法に、熱処理と、リモートプラズマ処理等が検討されている。

【0 0 0 4】

熱処理によるシリコン酸化膜製法では、例えば、一酸化窒素ガス雰囲気中で、数時間、ウエハを加熱する方法が提案されており（第62回応用物理学会学術講演会講演予稿集、No. 2、630頁）、この方式はシリコン酸化膜を熱窒化するものである。熱窒化には800℃から1000℃という高温が必要であるため、窒素はシリコン酸化膜中を容易に移動し、シリコン酸化膜とシリコンの界面に到達する。シリコン酸化膜とシリコンでは拡散のしやすさが異なるため、窒素は、シリコン酸化膜とシリコンの界面に蓄積する。よって、熱窒化によるシリコン酸化膜中の深さ方向窒素濃度分布は、表面に窒素が局在せず、シリコンとシリコン酸化膜の界面の窒素濃度が高くなる。

【0005】

リモートプラズマ処理によるシリコン酸化膜製法では、窒素プラズマのうち窒素イオンを十分減らし窒素活性種のみをウエハに輸送し、シリコン酸化膜を窒化するという方法が提案されている（第62回応用物理学会学術講演会講演予稿集、No. 2、631頁）。この方式は、反応性の高い窒素活性種を利用することにより、比較的低い400℃程度の温度でシリコン酸化膜を窒化することができる。反応容器を高圧に保ったり、プラズマ発生部とウエハを大きく離したりし、プラズマ中の窒素イオンを減じ窒素活性種のみを利用している。リモートプラズマ処理によるシリコン酸化膜中の深さ方向窒素濃度分布は、表面ほど大きく、シリコンとシリコン酸化膜の界面で小さくすることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これら従来のシリコン酸化膜の窒化方法には、幾つか問題点があり、実用に至っていない。

【0007】

例えば、熱窒化処理においては、シリコン酸化膜とシリコンの界面の窒素濃度が高く、素子特性が悪い。また、800℃から1000℃という高温でウエハを処理するため、窒素以外の物質も一緒に拡散させ、更に素子特性を悪化させやすい。また、処理時間が非常に長い。

【0008】

リモートプラズマ処理においては、プラズマ中の窒素イオンと一緒に必要な窒素活性種も減るため、十分な窒素活性種を得られず、処理時間が非常に長い。また、シリコン酸化膜中の深さ方向窒素濃度分布は、深さに伴い急減するので、窒素面密度を高めることが難しい。

【0009】

本発明は、これら従来技術の問題点を解決すべく、被処理基体の表面から所望の深さまでの所望の物質の濃度を増加させ、高品位な表面改質を短時間で行う表面改質方法を提供することを例示的な目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の一側面としての表面改質方法は、被処理基体の表面をマイクロ波表面波プラズマにより改質する方法において、プラズマ処理により前記被処理基体に注入した物質が実質的に被処理基体中を拡散しない温度、かつ、焼きなまし効果を得られる温度に前記被処理基体を維持する工程と、プラズマ処理室内に前記物質を含む処理ガスを導入する工程と、前記プラズマ処理室内にプラズマを生成する工程と、前記プラズマの電子温度を少なくとも一回変更する工程とを有することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

【実施例】

【実施例1】

本発明の第1の実施例のマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を、図1を参照して詳細に説明する。図1において、1はプラズマ処理室、2は被処理基体、3は被処理基体2を保持する被処理基体載置台、4はヒーター、5は処理用ガス導入手段、6は排気口、8はマイクロ波をプラズマ処理室1に導入するためのスロット付無終端環状導波管、11は無終端環状導波管8にマイクロ波管内波長の $1/2$ 又は $1/4$ 毎に設けられたスロット、7はプラズマ処理室1内にマイクロ波を導入する誘電体窓、10は無終端環状導波管8に内蔵された冷却水路である。プラズマ処理室1内壁、誘電体窓7は、被処理基体2への金属コンタミの恐れ

のない石英である。被処理基体載置台 3 は、内蔵ヒーター 4 熱伝導と金属コンタミを考慮し、窒化アルミニウムを主成分としたセラミックである。

【0012】

プラズマ処理においては、冷却水路 10 に冷却水を流し、無終端環状導波管 8 を室温に冷却する。また、被処理基体載置台 3 をヒーター 4 により加熱し 200℃にする。表面に厚さ 2 nm のシリコン酸化膜の付いた被処理基体 2 を載置台 3 に搬送して載置する。次に、当業界で周知の圧力調整弁 25 a や真空ポンプ（例えば、檜山製作所製）25 b を有する排気系 25 を介してプラズマ処理室 1 内を真空排気する。続いて、処理用ガス導入手段 5 を介して窒素ガスを 200 sccm でプラズマ処理室 1 に導入する。次に、排気系 25 に設けられたコンダクタンスバルブなどの圧力調整弁 25 a を調整し、プラズマ処理室 1 内を第一の圧力（例えば、130 Pa）に保持する。

【0013】

次いで、マイクロ波電源より 1.5 kW のマイクロ波を、無終端環状導波管 8、誘電体 7 を介して、プラズマ処理室 1 内に供給し、プラズマ処理室 1 内でプラズマを発生させる。無終端環状導波管 8 内に導入されたマイクロ波は、左右に二分配され、自由空間よりも長い管内波長をもって伝搬し、スロット 11 から誘電体 7 を介してプラズマ処理室 1 に導入され、誘電体 7 表面を表面波として伝搬する。この表面波は、隣接するスロット間で干渉し、電界を形成する。この電界によりプラズマを生成する。プラズマ発生部の電子温度と電子密度は高いので、窒素を効率良く解離できる。また、電子温度は、プラズマ発生部から離れると、急速に低下する。プラズマ中の窒素イオンは、被処理基体 2 近辺に拡散等で輸送され、被処理基体 2 表面に発生したイオンシースにより加速され、被処理基体 2 に衝突する。1 分経過後、プラズマ処理室 1 内を第二の圧力（例えば、400 Pa）に保持する。更に、2 分経過後、マイクロ波電源を停止し、窒素ガスを停止し、プラズマ処理室 1 内を 0.1 Pa 以下まで真空排気した後、被処理基体 2 をプラズマ処理室 1 外へ搬送する。被処理基体 2 温度は、プラズマにより加熱され、270℃となっていた。

【0014】

被処理基体 2 表面シリコン酸化膜中の窒素濃度は、SIMS により測定したところ、深さ 1 nm から急減し、2 nm の深さにあるシリコン酸化膜とシリコンの界面において 0.4 atm% 以下であった。SIMS 測定原理から言って、実際のシリコン酸化膜とシリコン界面における窒素濃度は、これより更に低いと思われる。また、XPS で測定したところ、窒素濃度面密度は、処理中に圧力を変えない場合と比較し増加しており、約 5 atm% であった。また、窒素は、XPS により測定したところ、珪素と Si₃N 結合のみしていた。また、エリプソメーターにより測定したところ、光学的酸化膜換算膜厚均一性は 3% であった。

【0015】

プラズマ処理室 1 内の圧力は、制御部 21 が、真空ポンプ 25b を運転しながら、処理室 1 の圧力を検出する圧力センサー 24 が所定の値になるように、処理室 1 の圧力を弁の開き具合で調整する圧力調整弁 25a（例えば、VAT 製の圧力調整機能付きゲートバルブや MKS 製排気スロットバルブ）を制御することによって調節することができる。

【0016】

シリコン酸化膜中を窒素が拡散しない温度に被処理基体 2 を保ちながら、シリコン酸化膜に窒素を注入するので、窒素は注入された位置に留まる。シリコン酸化膜中の窒素原子の拡散活性化エネルギーは、シリコン酸化膜にもよるが、本発明者らの実験によれば、0.7～数 eV と推定される。つまり、シリコン酸化膜中窒素濃度勾配や処理時間にもよるが被処理基体 2 の温度を概ね 400℃ 以下に保てば、シリコン酸化膜に注入された窒素は、その場に留まる。もし、被処理基体 2 が 800℃ 程度の高温であれば、シリコン酸化膜に注入された窒素はシリコン酸化膜とシリコンの界面に向かい拡散してしまい、素子特性が悪化する。低温であれば、このようにならないため好ましい。

【0017】

一方、被処理基体 2 を焼きなまし効果の得られる温度に保つので、窒素イオン注入に由来する格子欠陥を修復することができる。この温度（即ち、欠陥密度が許容値以下になる温度）は、本発明者らの実験によれば、約 200℃ 以上である。

。

【0018】

よって、被処理基体 2 温度を 200～400℃に保つことにより、シリコン酸化膜中に窒素を拡散させず、かつ、焼きなまし効果を得ることができる。被処理基体 2 は、ヒーター 4 と窒素イオン照射により、加熱される。被処理基体 2 温度が窒化処理中に 200℃～400℃となるように、窒化処理前に被処理基体 2 をヒーター 4 で加熱する。

【0019】

被処理基体 2 の温度は、直接に（例えば、熱電対を直接接触させるなど）、若しくは、間接的に（例えば、載置台 3 に温度計を埋め込んで載置台 3 の温度を測定したり、被処理基体 2 の温度を輻射熱を利用して測定するなど）測定したりしてもよい。本発明は、温度計が被処理基体 2 に直接接触して温度測定する熱電対などを使用することを妨げるものではないが、直接接触は一般にコンタミの原因になる。温度制御機構は、制御部 21 と、温度計 22 と、ヒーター 4（のヒーター線）及び制御部 21 に接続された電源 23 から構成される。制御部 21 は、温度計 22 が測定した被処理基体 2 の温度が 200℃～400℃になるように、ヒーター 4 への通電を制御する。

【0020】

プラズマ処理室 1 内を第一の圧力に保ち、図 2 のようなシリコン酸化膜中窒素濃度分布を形成する。また、プラズマ処理室 1 内を第二の圧力に保ち、図 3 のようなシリコン酸化膜中窒素濃度分布を形成する。図 2 及び図 3 のシリコン酸化膜中窒素濃度分布を重ねあわせることによって、図 4 に示すようなシリコン酸化膜中窒素濃度分布を形成することができる。つまり、第一の圧力において、比較的深いシリコン酸化膜中に窒素を注入し、更に、第二の圧力において、第一の圧力で濃度の低かったシリコン酸化膜表層に窒素を注入することで、シリコン酸化膜とシリコンの界面の窒素濃度を増やすことなく、シリコン酸化膜中の中ほどから表層にかけての窒素濃度を増加している。また、注意深く処理時間や処理圧力や圧力変更回数を選ぶことによって、シリコン酸化膜の表層から中ほどにかけての窒素濃度をほぼ一定にすることも可能である。

【0021】

被処理基体 2 近傍のプラズマ電子温度を、プラズマ処理室 1 内圧力の変更により、窒化処理中に一回変更することで、所望のシリコン酸化膜中窒素濃度分布を形成することができる。

【0022】

プラズマ処理室 1 内の圧力と窒素濃度分布ピーク深さには図 5 に示すような相関がある。プラズマ電子温度は、圧力が高いほどコリジョンにより低下する。また、窒素イオン照射エネルギーは、窒素イオンを十分大きい絶縁体に入射するイオンと見なした下式によって示され、電子温度に比例する。よって、プラズマ処理室 1 内圧力変更により、プラズマ電子温度を変更し、窒素イオン照射エネルギーを変更し、所望のシリコン酸化膜中の窒素濃度分布を得ている。

【0023】

【数 1】

$$e \cdot V_w = -k \cdot T_e \cdot \ln(0.654 \cdot (m_i / m_e)^{0.5})$$

【0024】

ここで、 $e \cdot V_w$ は窒素イオン照射エネルギー、 e は素電荷、 V_w は被処理基体の電位（プラズマポテンシャルを 0 V）、 k はボルツマン定数、 T_e は電子温度、 m_i はイオン質量、 m_e は電子質量とする。

【0025】

図 1 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置は、プラズマ電子温度が被処理基体 2 近傍で 1 ~ 2 eV であり、窒素濃度分布ピークを 1 nm 以下にでき、極薄い酸化膜の窒化処理に有望である。

【0026】

マイクロ波表面波プラズマ処理装置を用いた窒化処理は、特許公報第 2925535 号等に触れられているが、極薄い酸化膜を窒化処理するための諸条件、特に処理中に電子温度を少なくとも一回変更する方法を開示していない。

【0027】

また、他方式リモートプラズマによる窒化処理と比較し、高窒素イオン密度、低電子温度であるマイクロ波表面波プラズマを利用しているので、被処理基体 2

に与えるダメージを小さくでき、かつ、処理時間を短くできるという長所を有している。

【0028】

【実施例2】

本発明の第2の実施例を、以下、図1及び図9を参照して説明する。第2の実施例では、プラズマ処理室内に導入するガスの混合比を変更することにより、窒化処理中に電子温度を一回変更し、シリコン酸化膜を窒化処理している。即ち、窒素プラズマのみでシリコン酸化膜中ほどを窒化した後、更にアルゴンを添加しプラズマ電子温度を低下させ、シリコン酸化膜表層を窒化することで、シリコン酸化膜とシリコンの界面の窒素濃度を増やすことなく、シリコン酸化膜中の中ほどから表層にかけての窒素濃度を増加している。アルゴンガスなどの希ガスを添加すると、電子密度が上がり、電子温度が低下する傾向がある。これは、エネルギー総量が不変で、電子密度が上がるので、個々の電子の電子温度が低下するためである。

【0029】

図1に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を使用して、以下のようにプラズマ処理を行う。即ち、まず、被処理基体載置台3の温度をヒーター4により加熱して200℃に設定する。次いで、表面に厚さ2nmのシリコン酸化膜の付いた被処理基体2を載置台3に搬送して載置する。次に、排気系25を介してプラズマ処理室1内を真空排気する。続いて、処理用ガス導入手段5を介して窒素を200sccmだけプラズマ処理室1に導入する。次に、排気系25に設けられたコンダクタンスバルブなどの圧力調整弁25aを調整し、プラズマ処理室1内を130Paに保持する。マイクロ波電源より1.5kWのマイクロ波を、無終端環状導波管8、誘電体7を介して、プラズマ処理室1内に供給し、プラズマ処理室1内でプラズマを発生させる。1分経過後、アルゴンガス50sccm、窒素150sccmをプラズマ処理室1に導入する。更に、3分経過後、マイクロ波電源を停止し、窒素ガスを停止し、プラズマ処理室1内を0.1Pa以下まで真空排気した後、被処理基体2をプラズマ処理室1外へ搬送する。被処理基体2の温度は、プラズマにより加熱され上昇していたが、300℃以下であった

【0030】

被処理基体2の表面シリコン酸化膜中の窒素濃度は、SIMSにより測定したところ、深さ1nmから急減し、2nmの深さにあるシリコン酸化膜とシリコンの界面において0.5atm%以下であった。SIMS測定原理から、実際のシリコン酸化膜とシリコン界面における窒素濃度は、これより更に低いと思われる。また、XPSで測定したところ、窒素濃度は、処理中にガス流量比を変えない場合と比較し増加しており、約5atm%であった。

【0031】

図9に示すように、アルゴンガスや窒素ガスの流量は、制御部21に接続され、ガスの質量流量を調整するマスフローコントローラ（例えば、MKS製）等の質量流量制御器27と、ガスをプラズマ処理室1に供給停止する弁28を用いて調節することができる。制御部21は、質量流量制御器27に所望の質量流量を指示することによって所望の混合比のガスをプラズマ処理室1に供給する。あるガスを全く流さない時は弁23を閉じる。アルゴンガスの代わりに、クリプトン、キセノンなどの希ガスを利用してもよい。これら希ガスは、反応性がないのでシリコン酸化膜に悪影響せず、また、電離しやすいのでプラズマ密度を増加し窒化処理速度を上昇する傾向がある。

【0032】

【実施例3】

本発明の第3の実施例を、以下、図1及び図10を参照して説明する。第3の実施例では、被処理基体載置台3を昇降機構29により昇降移動することにより、窒化処理中に被処理基体2近傍の電子温度を一回変更し、シリコン酸化膜を窒化処理する。即ち、被処理基体2を誘電体窓7に近づけシリコン酸化膜中ほどを窒化した後、更に、被処理基体2を誘電体窓7から遠ざけ被処理基体2近傍のプラズマ電子温度を低下させ、シリコン酸化膜表層を窒化することで、シリコン酸化膜とシリコンの界面の窒素濃度を増やすことなく、シリコン酸化膜中の中ほどから表層にかけてほぼ一定の窒素濃度になっている。図10において、29は、制御部21に接続されて制御され、載置台3を昇降移動する昇降機構、30は、載

置台 3 に固定され、昇降機構 29 によって上下する支持棒、31 は載置台 3 の位置を検出する上下位置検出器である。昇降機構 29 は、不図示の内蔵する空気圧駆動回転機に取り付けた歯車の回転により支持棒 30 を上下移動させる。上下位置検出器 31 は、例えば、当業界で周知のポテンシオメーターを利用することができる。制御部 21 は、上下位置検出器 31 が検出する載置台 3 の上下位置が所望の位置になるように、昇降機構 29 を制御する。

【0033】

図 1 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を使用して、以下のようにプラズマ処理を行う。即ち、まず、被処理基体載置台 3 の温度をヒーター 4 により加熱し 100℃ に設定する。次いで、表面に厚さ 2 nm のシリコン酸化膜の付いた被処理基体 2 を載置台 3 に搬送して載置する。次に、被処理基体載置台 3 を誘電体窓 7 から 5 cm 下に不図示の昇降手段により移動する。次に、排気系 25 を介してプラズマ処理室 1 内を真空排気する。続いて、処理用ガス導入手段 5 を介し窒素を 200 sccm だけプラズマ処理室 1 に導入する。次に、排気系 25 に設けられたコンダクタンスバルブ等の圧力調整弁 25a を調整し、プラズマ処理室 1 内を 400 Pa に保持する。次いで、マイクロ波電源より 1.5 kW のマイクロ波を、無終端環状導波管 8、誘電体 7 を介して、プラズマ処理室 1 内に供給し、プラズマ処理室 1 内でプラズマを発生させる。1 分経過後、マイクロ波電源を停止し、被処理基体載置台 3 を誘電体窓 7 から 10 cm 下に下げる。次に、マイクロ波電源より 1.5 kW のマイクロ波をプラズマ処理室 1 内に供給する。更に、2 分経過後、マイクロ波電源を停止し、窒素ガスを停止し、プラズマ処理室 1 内を 0.1 Pa 以下まで真空排気した後、被処理基体 2 をプラズマ処理室 1 外へ搬送する。被処理基体 2 温度は、プラズマにより加熱され上昇していたが、300℃ 以下であった。

【0034】

被処理基体 2 表面シリコン酸化膜中の窒素濃度は、SIMS により測定したところ、深さ 1 nm から急減し、2 nm の深さにあるシリコン酸化膜とシリコンの界面において 0.5 atm% 以下であった。SIMS 測定原理から、実際のシリコン酸化膜とシリコン界面における窒素濃度は、これより更に低いと思われる。

また、X P S で測定したところ、窒素濃度は、処理中に被処理基体載置台を動かさない場合と比較し増加しており、約 8 a t m % であった。

【 0 0 3 5 】

【実施例 4】

本発明の第 4 の実施例を、以下、図 6 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を使用して説明する。第 4 の実施例では、被処理基体 2 を冷却するための機構を被処理基体載置台 3 に更に設け、被処理基体 2 を冷却する。被処理基体 2 を冷却することにより、プラズマ処理中の温度上昇を緩和し、被処理基体 2 を窒素が実質的に拡散しない温度、かつ、焼きなまし効果を得られる温度に保つ。9 は被処理基体載置台 3 を冷却する冷却水路である。1 2 は被処理基体載置台 3 と被処理基体 2 間に静電吸着力を発生させる双極式の吸着電極である。被処理基体載置台 3 表面に、ヘリウム供給口 1 3 とこれと連通した 1 0 0 μ m 深さの凹部がある。その他、図 1 に示す部材と同一の部材は同一の参照番号を付して詳細な説明を省略する。

【 0 0 3 6 】

図 6 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を利用して、以下のようにプラズマ処理を行う。即ち、まず、冷却水路 9 に冷却水を流し、被処理基体載置台 3 を室温に保つ。次いで、表面に厚さ 2 n m のシリコン酸化膜の付いた被処理基体 2 を載置台 3 に搬送して載置する。次に、双極式の吸着電極 1 2 に不図示の高圧電源から $\pm 2 0 0$ V の電圧をかけ、被処理基体 2 を被処理基体載置台 3 に吸着する。次に、載置台 3 の表面凹部にヘリウム供給口 1 3 からヘリウムを充填する。ヘリウムの圧力を 0 ~ 2 0 0 0 P a の範囲で適当に選びヘリウム熱伝導率を調整することで、被処理基体 2 の温度を調節することができる。本実施例では、ヘリウム圧力を 8 0 0 P a に設定した。次に、被処理基体載置台 3 を誘電体窓 7 から 5 c m 下に不図示の昇降手段により移動する。次に、排気系 2 5 を介してプラズマ処理室 1 内を真空排気する。続いて、処理用ガス導入手段 5 を介し窒素を 2 0 0 s c c m だけプラズマ処理室 1 に導入する。次に、排気系 2 5 に設けられたコンダクタンスバルブ等の圧力調整弁 2 5 a を調整し、プラズマ処理室 1 内を 4 0 0 P a に保持する。次に、マイクロ波電源より 1 . 5 k W のマイクロ波を、

無終端環状導波管 8、誘電体 7 を介して、プラズマ処理室 1 内に供給し、プラズマ処理室 1 内でプラズマを発生させる。3 分経過後、マイクロ波電源を停止し、被処理基体載置台 3 を誘電体窓 7 から 10 cm 下に下げる。次に、マイクロ波電源より 1.5 kW のマイクロ波をプラズマ処理室 1 内に供給する。更に、2 分経過後、マイクロ波電源を停止し、窒素ガスを停止し、ヘリウムを停止し、プラズマ処理室 1 内を 0.1 Pa 以下まで真空排気した後、吸着電極 12 の高電圧を停止し、被処理基体 2 をプラズマ処理室 1 外へ搬送する。被処理基体 2 は、プラズマにより加熱され上昇しており、約 250℃ であった。

【0037】

被処理基体 2 表面シリコン酸化膜中の窒素濃度は、SIMS により測定したところ、深さ 1 nm から急減し、2 nm の深さにあるシリコン酸化膜とシリコンの界面において 0.5 atm% 以下であった。SIMS 測定原理から、実際のシリコン酸化膜とシリコン界面における窒素濃度は、これより更に低いと思われる。また、XPS で測定したところ、窒素濃度は、処理中に被処理基体載置台 3 を動かさない場合と比較し増加しており、約 15 atm% であった。

【0038】

【実施形態 5】

本発明の第 5 の実施例を、以下、図 6 乃至図 8 を参照して説明する。第 5 の実施例では、被処理基体 4 を予熱したあと、窒化処理する。予熱することで、被処理基体 2 と窒素の反応を促進し、窒素濃度を上げる効果がある。図 7 に示す予熱室 14 と図 6 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置を利用する。図 7 において、14 は予熱室、15 は窒化アルミニウムのセラミックヒーター、16 は被処理基体 2 を保持する支持棒、17 は予熱室を真空排気する排気口である。図 8 の 18 は被処理基体 2 を搬送する搬送装置、20 は被処理基体 2 を載置するポートである。プラズマ処理室 1 と予熱室 14 とポート 20 は、図 8 に示すように、不図示の手段により真空排気された搬送室 19 で接続されている。また、各室は不図示の扉により隔離されている。

【0039】

以下のように予熱する。予熱室 14 を 0.1 Pa 以下まで排気系 25 により真

空排気され、セラミックヒーター 15 は 300℃まで加熱されている。次に、被処理基体 2 を支持棒 16 に載せる。3 分経過後、被処理基体 2 を搬送装置 18 により予熱室 14 からプラズマ処理室 1 に搬送し、第 4 の実施例と同様の窒化処理を行う。

【0040】

本実施例においては、シリコン酸化膜中に窒素を注入する場合を述べたが、窒素に限らず、B、P、As、O などの注入にも有効である。また、シリコン酸化膜に限らず、Si、Al、Ti、Zn、Ta などの基体への注入にも有効である。

【0041】

以上、本実施形態によれば、シリコン酸化膜とシリコンの界面の窒素濃度を十分小さくし、かつ、シリコン酸化膜中窒素濃度を高め、高品位のシリコン酸窒化膜を、短い処理時間で生成する被処理基体改質方法を提供することができる。即ち、本実施例によれば、極薄シリコン酸化膜とシリコン界面の窒素濃度を増やすことなく、シリコン酸化膜の中程から表層にかけての窒素濃度を高めた高品位のシリコン酸窒化膜を、短い処理時間で、生成することができる。また、被処理基体の極浅い表面に不純物を高濃度で、短い処理時間で、注入することができる。

【0042】

本出願は更に以下の事項を開示する。

【0043】

(実施態様 1) 被処理基体の表面をマイクロ波表面波プラズマにより改質する方法において、

プラズマ処理により前記被処理基体に注入した物質が実質的に被処理基体中を拡散しない温度、かつ、焼きなまし効果を得られる温度に前記被処理基体を維持する工程と、

プラズマ処理室内に前記物質を含む処理ガスを導入する工程と、

前記プラズマ処理室内にプラズマを生成する工程と、

前記プラズマの電子温度を少なくとも一回変更する工程とを有することを特徴とする方法。

【 0 0 4 4 】

(実施態様 2) 前記変更工程は、前記プラズマ処理室の圧力を変更することを特徴とする実施態様 1 記載の方法。

【 0 0 4 5 】

(実施態様 3) 前記変更工程は、前記プラズマ処理室に導入される前記処理ガスの混合比を変更することを特徴とする実施態様 1 記載の方法。

【 0 0 4 6 】

(実施態様 4) 前記変更工程は、前記プラズマを生成する発生部と被処理基体を載置する載置台との間の距離を変更することを特徴とする実施態様 1 記載の方法。

【 0 0 4 7 】

(実施態様 5) 被処理基体の表面を所定の物質を含む処理ガスとマイクロ波表面波プラズマにより改質する方法において、

前記処理ガスをプラズマ化して前記被処理基体に注入し、前記被処理基体の前記表面に前記物質の少なくとも 2 つの濃度分布を形成する工程と、

前記物質が前記被処理基体の所定の深さ以上は拡散しない温度、かつ、前記被処理基体の欠陥密度を許容値以下にする温度に前記被処理基体の温度を維持する工程とを有する方法。

【 0 0 4 8 】**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明によれば、被処理基体の表面から所望の深さまでの所望の物質の濃度を増加させ、高品位な表面改質を短時間で行う表面改質方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例としてのマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置の概略断面斜視図である。

【図 2】 被処理基体に形成されるシリコン酸化膜中の深さ方向の窒素濃度分布を示すグラフである。

【図 3】 被処理基体に形成されるシリコン酸化膜中の深さ方向の窒素濃度

分布を示すグラフである。

【図 4】 被処理基体に形成されるシリコン酸化膜中の深さ方向の窒素濃度分布を示すグラフである。

【図 5】 処理室内の圧力と被処理基体に形成されるシリコン酸化膜中の窒素濃度分布ピーク深さの関係を示すグラフである。

【図 6】 図 1 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置の変形例の概略断面斜視図である。

【図 7】 本発明のマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置に適用可能な予熱室の概略斜視図である。

【図 8】 処理室と図 7 に示す予熱室の接続を説明するための概略斜視図である。

【図 9】 図 1 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置に適用可能なガス混合比調整機構の概略ブロック図である。

【図 10】 図 1 に示すマイクロ波表面波干渉プラズマ処理装置に適用可能な載置台の昇降機構の概略ブロック図である。

【符号の説明】

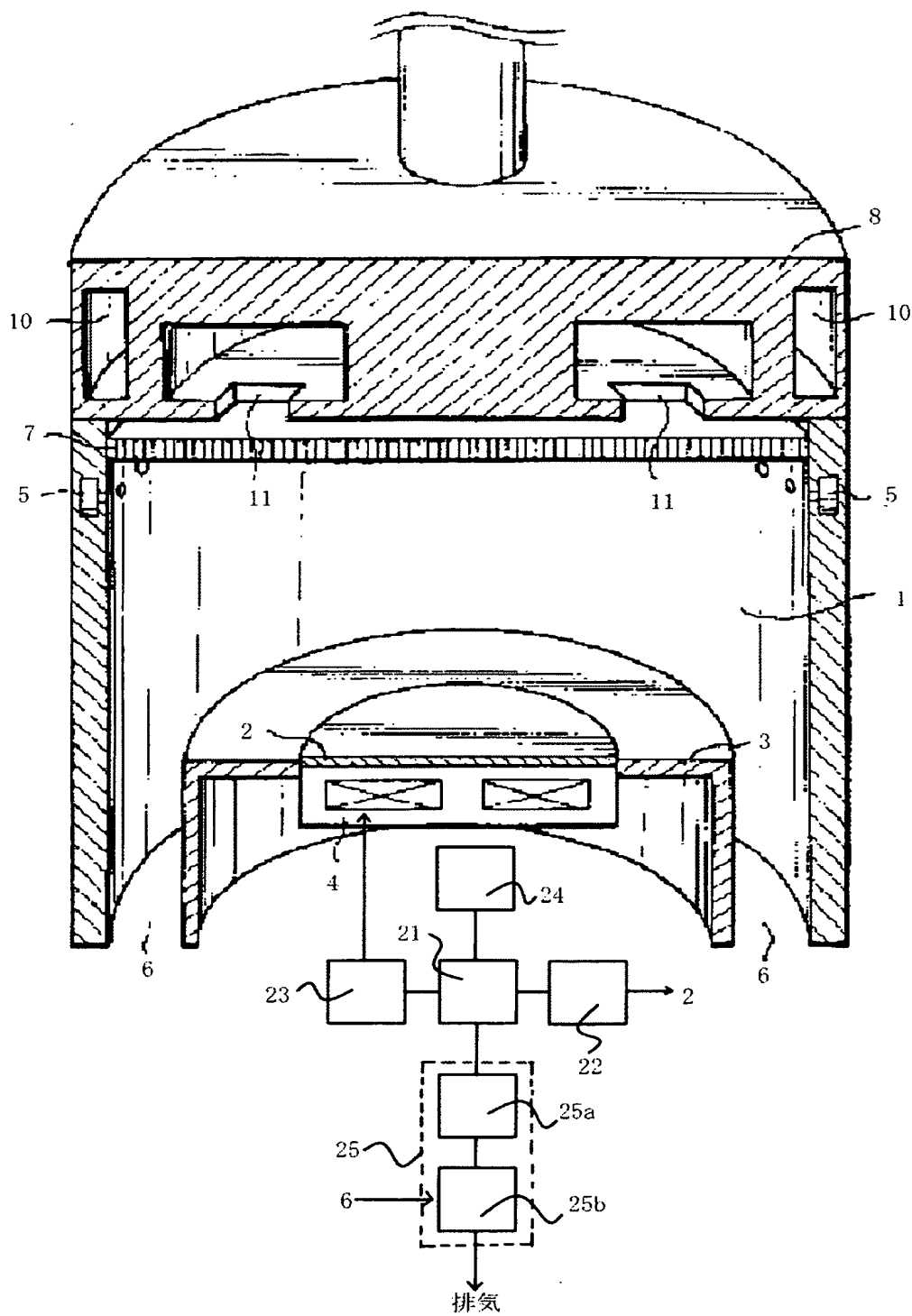
- | | |
|----|---------------|
| 1 | プラズマ処理室 |
| 2 | 被処理基体 |
| 3 | 被処理基体載置台 |
| 4 | ヒーター |
| 5 | 処理用ガス導入手段 |
| 6 | 排気口 |
| 7 | 誘電体窓 |
| 8 | スロット付無終端環状導波管 |
| 9 | 冷却水路 |
| 10 | 冷却水路 |
| 11 | スロット |
| 12 | 吸着電極 |
| 13 | ヘリウム供給口 |

- 1 4 予熱室
- 1 5 セラミックヒーター
- 1 6 支持棒
- 1 7 排気口
- 1 8 搬送装置
- 1 9 搬送室
- 2 0 ポート
- 2 1 制御部
- 2 2 温度計
- 2 3 電源
- 2 4 圧力センサー
- 2 5 排気系
- 2 7 質量流量制御器
- 2 8 弁
- 2 9 昇降機構
- 3 0 支持棒
- 3 1 上下位置検出器

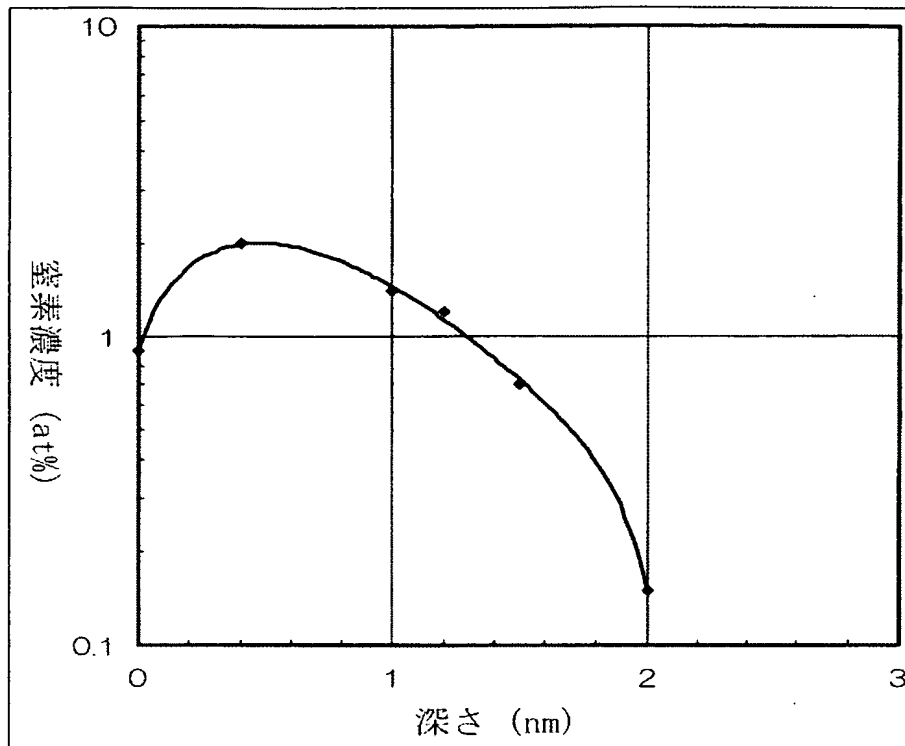
【書類名】

図面

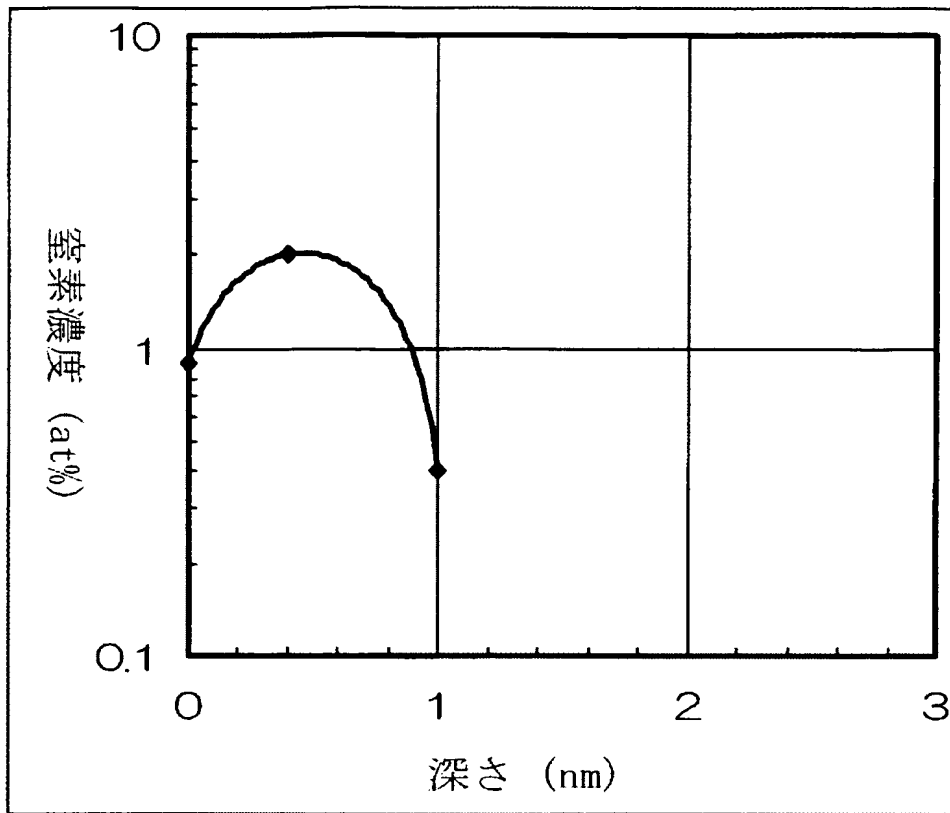
【図 1】



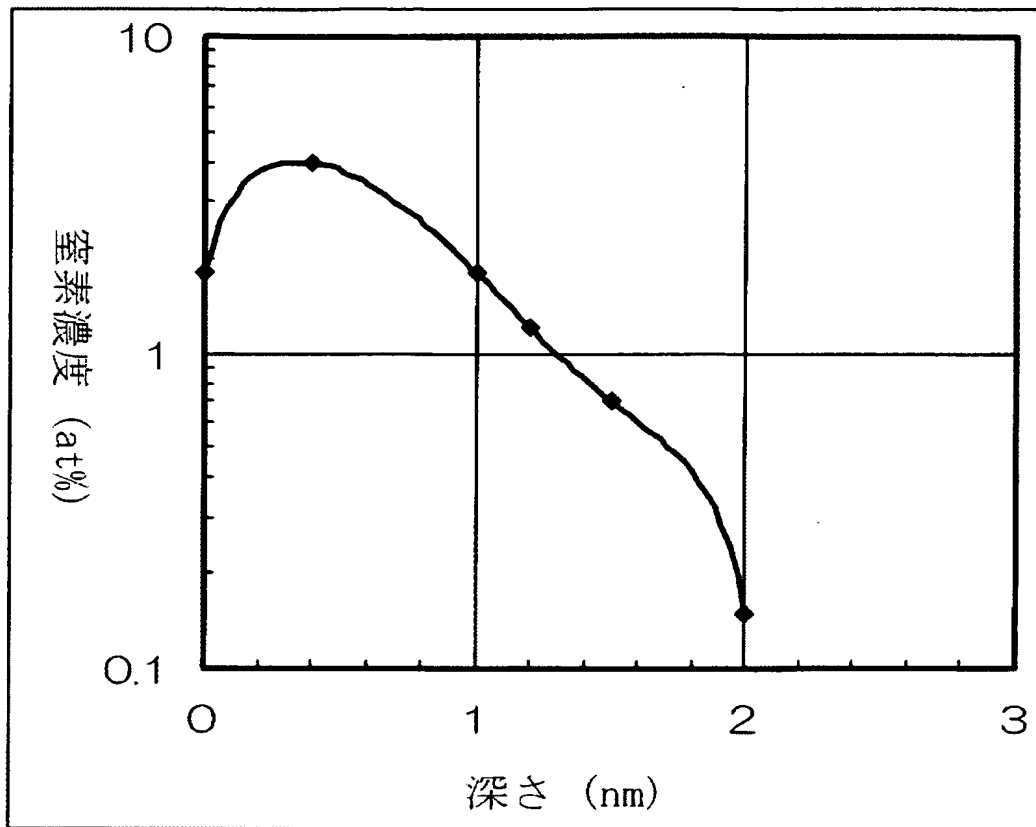
【図 2】



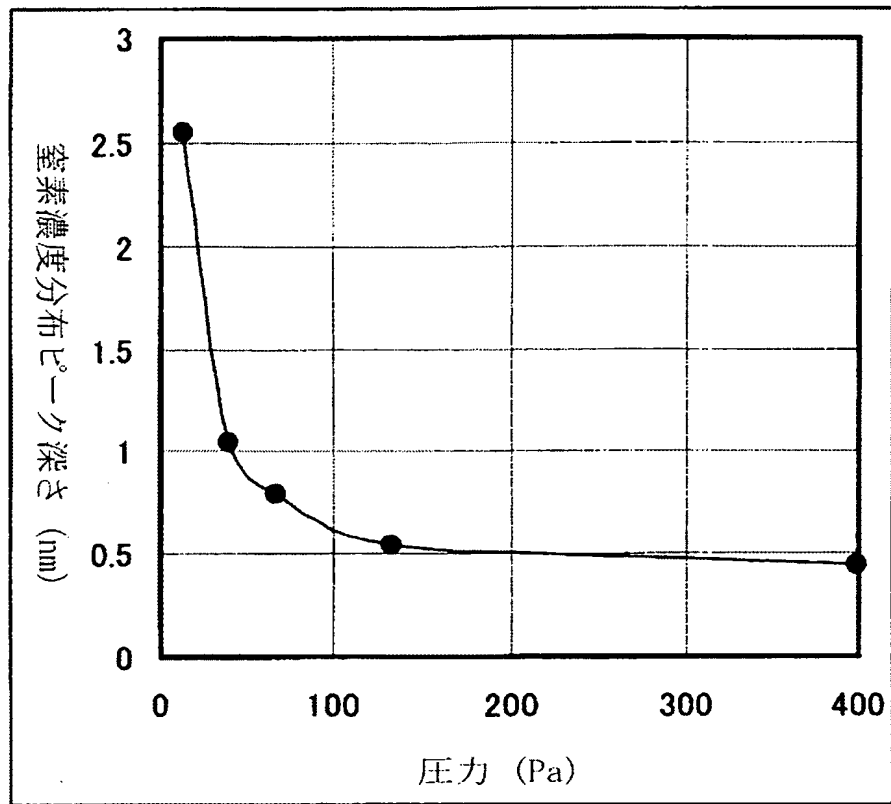
【図 3】



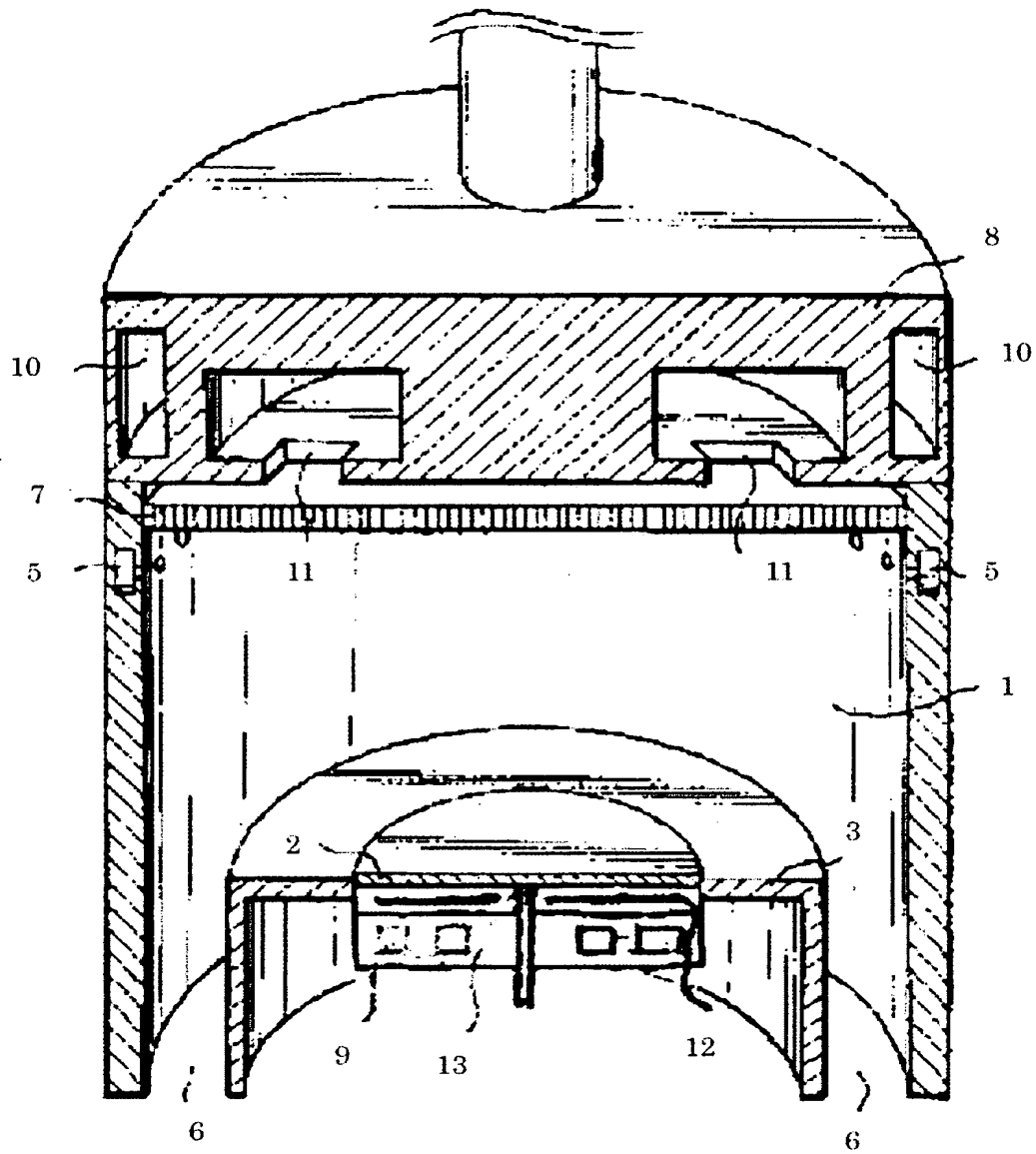
【図 4】



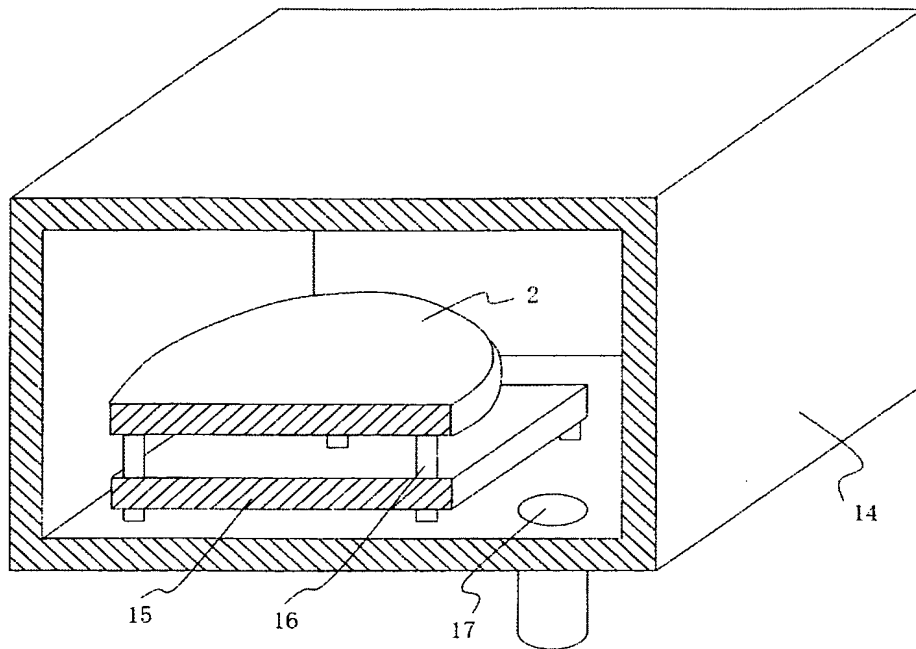
【図 5】



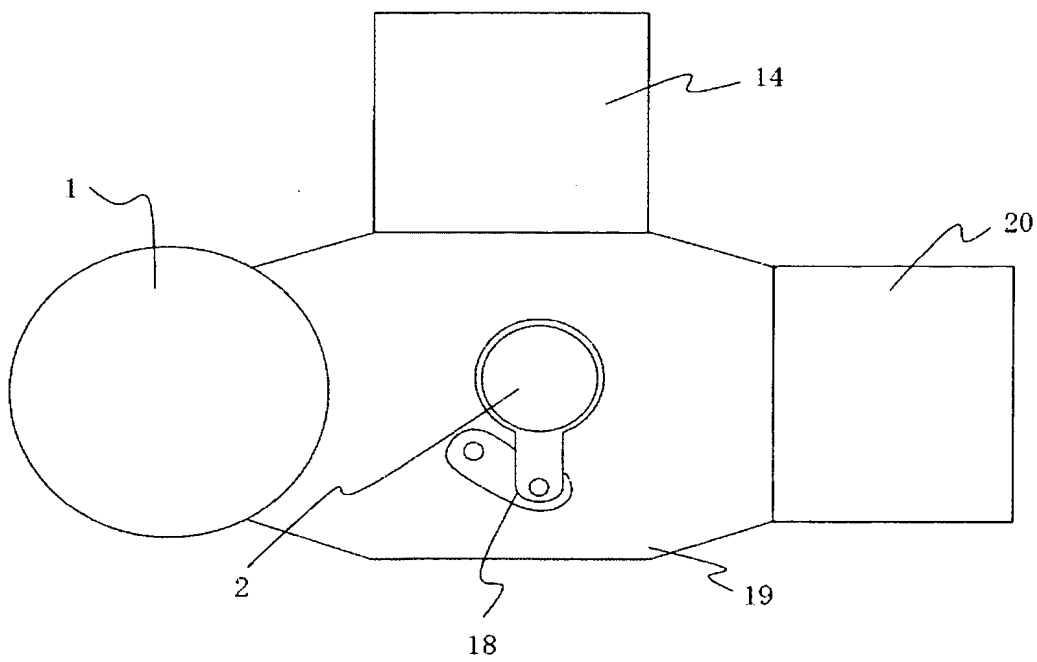
【図 6】



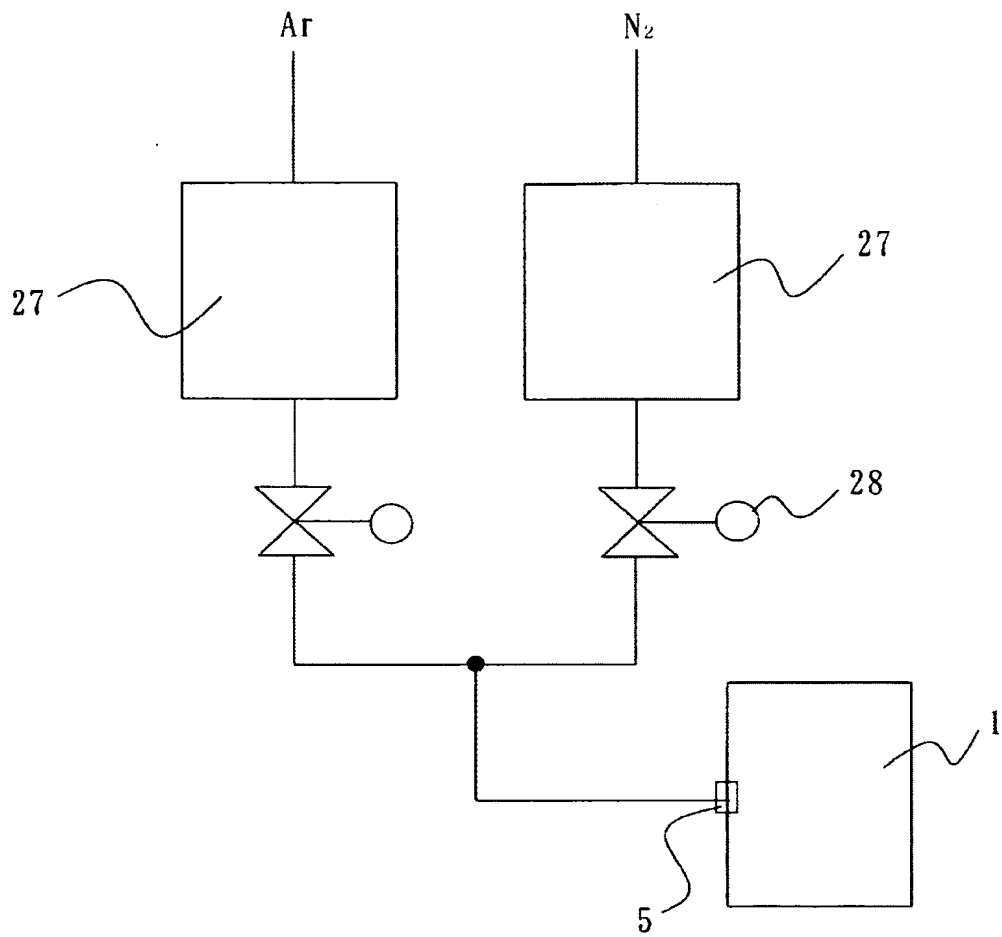
【図 7】



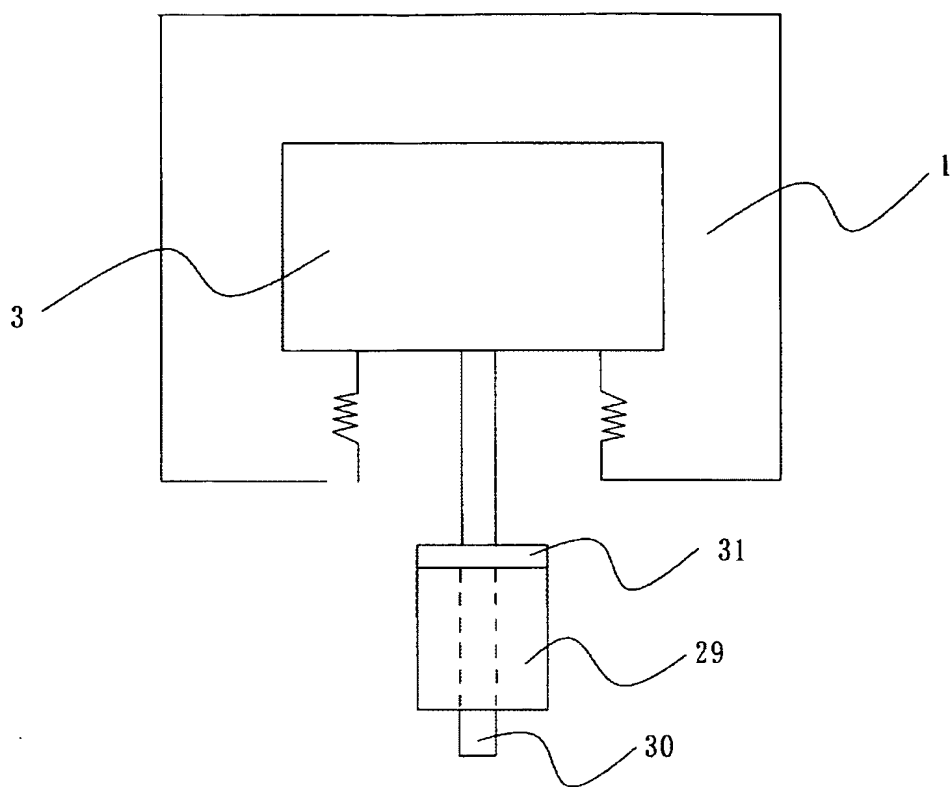
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被処理基体の表面から所望の深さまでの所望の物質の濃度を増加させ、高品位な表面改質を短時間で行う表面改質方法を提供する。

【解決手段】 被処理基体の表面をマイクロ波表面波プラズマにより改質する方法において、プラズマ処理により前記被処理基体に注入した物質が実質的に被処理基体中を拡散しない温度、かつ、焼きなまし効果を得られる温度に前記被処理基体を維持する工程と、プラズマ処理室内に前記物質を含む処理ガスを導入する工程と、前記プラズマ処理室内にプラズマを生成する工程と、前記プラズマの電子温度を少なくとも一回変更する工程とを有することを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 7 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社